



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(10) DE 196 32 833 C 1

(51) Int. Cl. 6:
H 01 L 21/308
H 01 L 21/205
H 01 L 21/311
H 01 J 1/30
H 01 J 37/073

DE 196 32 833 C 1

(21) Aktenzeichen: 196 32 833.0-33
(22) Anmeldetag: 14. 8. 96
(43) Offenlegungstag: —
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 2. 4. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:
Schäfer, Herbert, Dr., 85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn, DE; Lehmann, Volker, Dr., 80689 München, DE; Frenosch, Martin, 81739 München, DE; Reisinger, Hans, Dr., 82031 Grünwald, DE; Stengl, Reinhard, Dr., 86391 Stadtbergen, DE; Wendt, Hermann, Dr., 85630 Grasbrunn, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

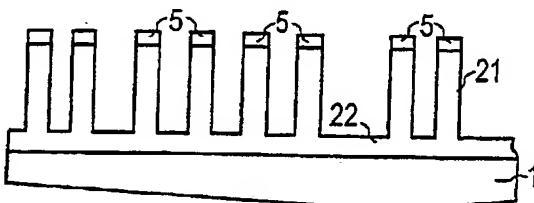
DE	42 22 584 A1
US	52 54 503
US	52 01 992
US	51 34 086
WO	94 25 976 A1

KWON, Sung-Ku et.al.: Nano Trenched Local Oxidation of Silicon. In: J.Electrochem.Soc., Vol. 143, No. 2, Feb. 1996, pp. 639-642;

SCHITTENHELM, P. et.al.: Self-Organized MBE growth... In: Journal of Crystal Growth 157 (1995), pp. 260-264;
SCHABER, H. et.al.: Process and Device Related Scaling Considerations... In: IEDM 1987, pp. 170-173;
INNAZZO, S.: A Survey of the Present Status of Vacuum Microelectronics. In: Solid-State Electronics, Vol. 36, No. 3, 1993, pp. 301-320;
ZHIRNOW, V.V. et.al.: Field emission from silicon spikes with diamond evahings. In: J.Vac.Sci. Technol B 13 (2) , Mar/Apr 1995, pp. 418-421;

(64) Verfahren zur Herstellung eines Kaltkathoden-Emitters

(67) Zur Herstellung eines Kaltkathoden-Emitters werden unter Verwendung einer statistischen Maske, die ohne lithographische Schritte hergestellt wird, Säulenstrukturen (21) geätzt. In der statistischen Maske sind Strukturgrößen unter 100 nm realisierbar.



DE 196 32 833 C 1

Beschreibung

Die kalte Feldemission aus elektrisch leitenden Spitzen mit Spitzentradien im nm-Bereich wird zunehmend für elektronische Bauelemente und Anzeigen benutzt. Insbesondere zur Herstellung von flachen Bildschirmen erscheint die Verwendung dieser Kaltkathodenemitter aussichtsreich (s. z. B. S. Innazzo, Solid-State Electronics Bd. 36, 1993, S. 301–320). Der Kaltkathoden-Emitter umfaßt mehrere elektrisch leitende Spitzen.

Die kalte Feldemission wird dabei bei Feldstärken oberhalb 10^7 V/cm ausgenutzt. Derartige Feldstärken bei Spannungen unter 10 Volt werden mit Spitzen erreicht, die einen Radius von etwa 10 nm aufweisen. Vorgezugsweise ist die Spitz auf einer Säule angeordnet, deren Höhe mindestens 20 Mal größer ist, als ihr Durchmesser (s. V. V. Zhirnow et al, J. Vac. Sci. Technol. B13(2), 1995, S. 418–421). Bei Spitzen mit derartigen Abmessungen setzt die Feldemission schon unter 10 Volt ein. Dabei emittierte Elektronen haben nur eine geringe Energie, so daß eine Ionisation von Gasen durch Elektronenstöße vermieden wird. Ferner entfällt das zerstörende Rückspucken, das vielfach einen Betrieb des Bauelementes bei Vakuum erforderlich macht.

Aus S. Innazzo, Solid-State Electronics Bd. 36, 1993, S. 301–320 ist bekannt, zur Herstellung einer Spitz mit derartigen Radien eine abschattende Maske zu verwenden, durch die unter schrägem und rotierendem Einfall Metall aufgedampft wird. Durch den Abschattungseffekt bildet sich eine konische Spitz. Als Metall wird insbesondere Molybdän verwendet. Die Anordnung der Spitz ist durch die Anordnung der Öffnung in der Maske vorgegeben. Die Öffnung in der Maske wird mit Hilfe fotolithographischer Verfahren hergestellt.

Ferner ist bekannt, derartige Spitzen unter Verwendung von kristallrichtungsabhängigen Ätzen von monokristallinen Siliziumkristallen herzustellen. Auch hier wird die Anordnung der Spitz unter Verwendung fotolithographischer Prozeßschritte vorgegeben.

Aus V. V. Zhirnow et al, J. Vac. Sci. Technol. B13 (2), 1995, S. 418–421 ist bekannt, Säulen aus Silizium in einem gasförmig-flüssig-fest-Verfahren aufzuwachsen. Diese weisen Höhen von etwa 100 µm und Durchmesser von einigen µm auf. Die Säulen werden jeweils mit einer Gold-Silizium-Legierung bedeckt.

Die Spitz werden anschließend durch Naßätzen und Oxidationstechniken erzeugt. Dabei löst sich die Abdeckung ab. Schließlich werden auf die Spitz Diamantpartikel aufgewachsen.

Aus WO 94/25976 ist ein Verfahren zur Herstellung von Feldemissionsspitzen bekannt, bei dem durch physikalische Abscheidung aus der Dampfphase zufällig verteilte Keime als Ätzmaske zur Bildung der Feldemissionsspitzen verwendet werden. Die Ätzmaske wird aus Aluminiumoxid, Molybdän, Gold oder kohlenstoffhaltigem Material wie Diamant oder Graphit gebildet.

In US 5 254 503 ist vorgeschlagen worden, zur Oberflächenvergrößerung einer Kondensatorelektrode, oder anderer flächenabhängigen Strukturen, diese mit Hilfe einer Maske aus Polysiliziumkeimen, die durch CVD-Abscheidung gebildet werden, oder mit Hilfe einer Maske, die unter Ausnutzung von Oberflächenrauheiten gebildet wurde, zu strukturieren. Die Strukturen in der Maske sind in Größe und Dichte statistisch.

Aus P. Schittenhelm et al, Journal of Crystal Growth, Bd. 157 (1995), Seiten 260 bis 264, ist eine Untersuchung über selbstorganisierendes Molekularstrahlepitaxiewachstum von germaniumreichen SiGe-Keimen auf Si-

lizium bekannt. Unterhalb einer kritischen Dicke bilden sich dabei dreidimensionale Keime, die keine durchgehende Schicht bilden. Bei der Bildung dieser Keime wird einer Diffusion von Germanium an der Bildung der Keime eine wichtige Rolle zugeschrieben.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Kaltkathoden-Emitters anzugeben, mit dem eine weitere Erhöhung der Packungsdichte derartiger Spitz erzielt wird.

Dieses Problem wird erfundungsgemäß gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den übrigen Ansprüchen hervor.

Zur Herstellung des Kaltkathoden-Emitters wird auf einem Substrat eine statistische Maske mit statistisch verteilten Maskenstrukturen gebildet. Die statistisch verteilten Maskenstrukturen werden ohne Einsatz von lithographischen Verfahren erzeugt. Daher sind die statistisch verteilten Maskenstrukturen mit geringeren Strukturgrößen, als es der Auflösungsgrenze der Lithographie entspricht, herstellbar.

In der Oberfläche des Substrats werden durch anisotropes Ätzen Säulenstrukturen gebildet, deren Querschnitt und Verteilung durch die Anordnung der statistisch verteilten Maskenstrukturen festgelegt wird. Die statistische Maske wird dabei als Ätzmaske verwendet.

Vorgezugsweise wird die statistische Maske mit Strukturgrößen im Bereich zwischen 1 und 100 nm gebildet. Das heißt die Strukturgrößen der statistisch verteilten Maskenstrukturen liegen im Bereich zwischen 1 und 100 nm und die Abstände zwischen benachbarten statistisch verteilten Maskenstrukturen liegen ebenfalls in diesem Größenbereich. Damit werden Packungsdichten im Bereich zwischen 10^8 und 10^{13} pro cm² erreicht. Diese Packungsdichte entspricht der Packungsdichte der Säulenstrukturen. Die Anzahl der Säulenstrukturen pro Fläche unterliegt keinerlei lithographischen Beschränkungen. Der Strom kann sich in dem erfundungsgemäß Kaltkathoden-Emitter über eine Vielzahl benachbarter Spitz gleichmäßig verteilen. So wird eine Überlastung einzelner Spitz vermieden. Die Säulenstruktur stellt jeweils einen einstellbaren Serienwiderstand dar, der als Strombegrenzung wirkt und die Spitz vor einer thermischen Zerstörung schützt.

Zur Bildung der statistischen Maske werden an der Oberfläche des Substrats mit Hilfe eines CVD-Verfahrens Keime gebildet. Dabei wird ausgenutzt daß bei CVD-Verfahren durch die Einstellung der Prozeßparameter die Keimbildung beeinflußt werden kann. Zur Bildung der statistischen Maske werden die Parameter in dem CVD-Verfahren so eingestellt, daß die Keimbildung unterdrückt ist, so daß sich zunächst einzelne isolierte Keime bilden.

Die Keime werden unter Verwendung eines SiH₄, GeH₄ und H₂ enthaltenden Prozeßgases durch CVD-Abscheidung gebildet. Dabei wird die Erkenntnis ausgenutzt daß die Zugabe von GeH₄ bei einer CVD-Abscheidung unter Verwendung eines Prozeßgases, das hauptsächlich SiH₄ in einem Trägergas, z. B. H₂, enthält, die Keimbildung von Siliziumkeimen verzögert. Über die Zugabe von GeH₄ kann daher die Keimdichte eingestellt werden.

Die Keimbildung wird unterbrochen, sobald eine vorgegebene Dichte der Keime erreicht ist. Die Größe der Keime wird anschließend durch selektive Epitaxie von Silizium eingestellt.

Es wurde festgestellt, daß durch Verwendung eines Prozeßgases mit GeH₄ in einem Trägergas, z. B. H₂, bei

Drücken im Bereich von 10^2 bis 10^4 Pa und Temperaturen im Bereich von 500–700°C isolierte Germaniumkeime gebildet werden mit Strukturgrößen im Bereich von 10 bis 100 nm.

Im Hinblick auf hohe Selektivitäten der Ätzung bei der Bildung der Säulenstrukturen ist es vorteilhaft, in dem Substrat eine Maskenschicht vorzusehen, die unter Verwendung der statistischen Maske als Ätzmaseke strukturiert wird und die anschließend gemeinsam mit der statistischen Maske bei der Bildung der Säulenstrukturen als Ätzmaseke wirkt. Die Maskenschicht wird vorzugsweise aus einem Material gebildet, das für eine Hartmaske geeignet ist. Hierzu zählen z. B. TEOS-SiO₂ oder Si₃N₄.

Als Substrat ist z. B. ein Halbleitersubstrat, vorzugsweise aus monokristallinem Silizium oder ein SOI-Substrat geeignet, dessen Oberfläche mit einer Kontaktsschicht und der Maskenschicht versehen ist.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, die Säulenstrukturen durch Oxidieren und selektives Abätzen des Oxdioxids weiter anzuspitzen. Dabei wird ausgenutzt daß beim Oxidieren an den Kanten der Säulenstrukturen mechanische Spannungen auftreten, die die Spitzentbildung fördern. Auf diese Weise werden Spitzen mit Radien im Bereich von 2 nm erzielt.

Es liegt ferner im Rahmen der Erfindung auf die Säulenstrukturen eine leitfähige Schicht aufzubringen. Über die Wahl des Materials für die leitfähige Schicht wird die Austrittsarbeit für Elektronen des Kaltkathodenemitters eingestellt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen, die in den Figuren dargestellt sind, näher erläutert. Die Darstellung in den Figuren sind nicht maßstäblich.

Fig. 1 zeigt ein Substrat mit einer leitfähigen Kontaktsschicht, einer Maskenschicht und statistisch verteilten Maskenstrukturen.

Fig. 2 zeigt das Substrat nach Strukturierung der Maskenschicht.

Fig. 3 zeigt das Substrat nach Bildung von Säulenstrukturen in der leitfähigen Kontaktsschicht.

Fig. 4 zeigt das Substrat nach Fertigstellung eines Kaltkathodenemitters.

Ein Substrat S umfaßt eine Scheibe aus monokristallinem Silizium 1, eine darauf angeordnete leitfähige Kontaktsschicht 2 und eine Maskenschicht 3 (s. Fig. 1). Die leitfähige Kontaktsschicht 2 ist z. B. als n-dotiertes Geblatt der Siliziumscheibe 1 mit einer Dotierstoffkonzentration im Bereich $10^{21}/\text{cm}^3$ ausgebildet. Alternativ ist die leitfähige Kontaktsschicht als dotierte Epitaxieschicht gebildet. Die leitfähige Kontaktsschicht 2 weist eine Dicke von z. B. 500 nm auf. Die Maskenschicht 3 ist z. B. aus SiO₂ in einer Dicke von 50 nm ausgebildet. Für die Maskenschicht 3 kommen alle Materialien in Frage, die als Ätzmaseke zur Strukturierung der leitfähigen Kontaktsschicht 2 geeignet sind.

Auf der Oberfläche der Maskenschicht 3 werden statistisch verteilte Maskenstrukturen in Form von Keimen während einer Gasphasenabscheidung in einer Epitaxieanlage gebildet. Als Prozeßgas wird eine Atmosphäre aus H₂ und SiH₄ verwendet, wo bei H₂ das Trägergas bildet. Ferner umfaßt die Atmosphäre GeH₄, das zur Verzögerung des Keimbildungsprozesses zugegeben wird. Der Partialdruck von SiH₄ und GeH₄ liegt im Bereich von 10^{-1} bis 10^2 Pa der Partialdruck von H₂ liegt im Bereich von 10^2 bis 10^4 Pa. Die Abscheidung wird im Temperaturbereich zwischen 500°C und 700°C durchgeführt. Bei diesen Prozeßbedingungen bilden

sich an der Oberfläche der Maskenschicht 3 einzelne Siliziumkeime, die die Verteilung und Dichte der statistisch verteilten Maskenstrukturen bestimmen. Sobald die Dichte der Siliziumkeime eine vorgegebene Dichte von etwa $5 \times 10^7/\text{cm}^2$ erreicht hat, wird der Keimbildungsprozeß abgebrochen.

Anschließend werden die Prozeßbedingungen verändert, um die Größe der Siliziumkeime gezielt einzustellen. Dazu werden Prozeßbedingungen eingestellt, wie sie für die selektive Epitaxie benutzt werden. Bei diesen Prozeßbedingungen ist eine weitere Keimbildung an der Oberfläche der Maskenschicht 3 unterbunden. Die selektive Epitaxie erfolgt z. B. mit einer Gasmischung aus H₂ und SiH₂Cl₂ im Temperaturbereich zwischen 600°C und 800°C. Dieser Gasmischung kann darüber hinaus GeH₄ zugegeben werden, um die Materialzusammensetzung der Keime und damit Materialeigenschaften wie z. B. Ätzselektivitäten und ähnliches einzustellen.

Sobald der Durchmesser der Keime einem vorgegebenen Wert entspricht, wird der Abscheideprozeß abgebrochen. Die Keime bilden statistisch verteilte Maskenstrukturen 4 einer statistischen Maske M.

In einem anisotropen Ätzprozeß, der die Maskenschicht 3 selektiv zu den statistisch verteilten Maskenstrukturen 4 angreift, wird die Maskenschicht 3 strukturiert. Die anisotrope Ätzung wird z. B. mit CHF₃/CF₄ durchgeführt. Aus der Maskenschicht 3 wird dabei eine Hartmaske 5 gebildet (s. Fig. 2).

Anschließend wird ein anisotroper Ätzprozeß durchgeführt, der Silizium selektiv zu SiO₂ angreift. Dabei werden in der leitfähigen Kontaktsschicht 2 Säulenstrukturen 21 gebildet (s. Fig. 3). Gleichzeitig werden die statistisch verteilten Maskenstrukturen 4, die aus Silizium oder Siliziumgermanium bestehen, entfernt. Der anisotrope Ätzprozeß wird z. B. mit HBr durchgeführt.

Die Säulenstrukturen 21 weisen eine Höhe auf, die geringer ist, als es der Dicke der Kontaktsschicht 2 entspricht (s. Fig. 3). Der verbleibende, durchgehende Rest der Kontaktsschicht 2 bildet ein Verbindungselement 22, über das die Säulenstrukturen 21 miteinander verbunden sind. Die Säulenstrukturen 21 weisen eine Höhe von 400 nm z. B. und einen Querschnitt von z. B. 20 nm auf.

Die Dichte, der Querschnitt und die Anordnung der Säulenstrukturen 21 sind durch die Anordnung der statistisch verteilten Maskenstrukturen 4 in der statistischen Maske M vorgegeben.

In einem isotropen Ätzprozeß, z. B. in einem HF-Dip, wird die Hartmaske 5 selektiv zu Silizium entfernt. Anschließend werden die Säulenstrukturen 21 durch wiederholte Zyklen aus thermischen Oxidieren und selektiven Ätzen von SiO₂ weiter angespitzt. Die thermische Oxidation wird dabei bei 800°C durchgeführt. Das selektive Ätzen des SiO₂ erfolgt z. B. naßchemisch mit einem HF-Dip. Nach 2 Zyklen wird auf diese Weise ein Spitzen-Radius der Säulenstrukturen 21 von 2 nm erzielt.

Schließlich wird eine leitfähige Schicht 6 aus z. B. einem Metall aufgebracht. Als Metall ist insbesondere Wolfram geeignet. Über die Wahl des Materials der leitfähigen Schicht 6 wird die Austrittsarbeit für Elektronen gezielt eingestellt (s. Fig. 4).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kaltkathodenemitters,
— bei dem auf einem Substrat (S) eine statisti-

sche Maske (M) mit statistisch verteilten Mas-
kenstrukturen (4) gebildet wird,
— bei dem zur Bildung der statistischen Maske
(M) an der Oberfläche des Substrats (S) Keime
(4) gebildet werden,
— bei dem die Keime durch CVD-Abschei-
dung unter Verwendung eines SiH₄, GeH₄, N₂
Ar, He und H₂ enthaltenden Prozeßgases ge-
bildet werden,
— bei dem die Keimbildung unterbrochen 10
wird, sobald eine vorgegebene Dichte der Kei-
me erreicht ist,
— bei dem durch selektive Epitaxie von Silizi-
um und/oder Germanium die Größe der Kei-
me eingestellt wird.
— bei dem unter Verwendung der statistischen
Maske (M) durch anisotropes Ätzen Säulen-
strukturen (21) gebildet werden, die den Kalt-
kathoden-Emitter bilden,
— bei dem mindestens die Oberfläche der Säu- 20
lenstrukturen (21) elektrisch leitend ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die statisti-
sche Maske (M) mit Strukturgrößen im Bereich
zwischen 1 nm und 100 nm gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das 25
Substrat (S) eine leitfähige Kontaktsschicht (2) und
eine Maskenschicht (3) umfaßt, die unter Verwen-
dung der statistischen Maske (M) als Ätzmaske
strukturiert werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei 30
dem die Säulenstrukturen (21) durch Oxidieren und
selektives Abätzen des Oxids angespitzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei
dem auf die Säulenstrukturen (21) eine leitfähige
Schicht (6) aufgebracht wird.

5

15

35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG 1

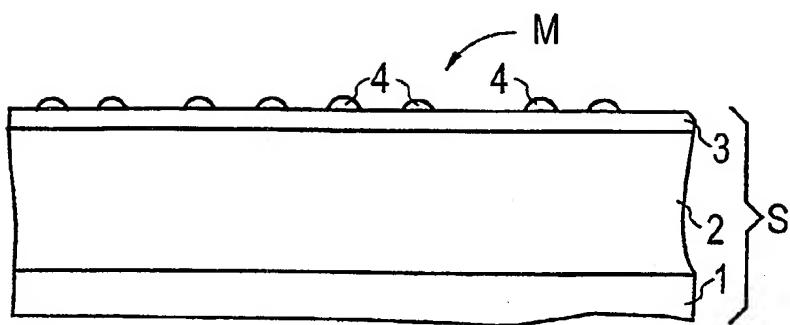


FIG 2

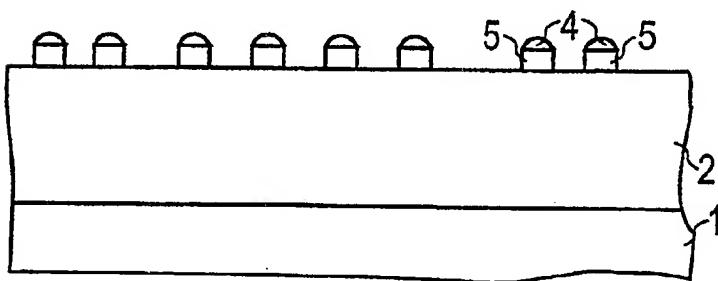


FIG 3

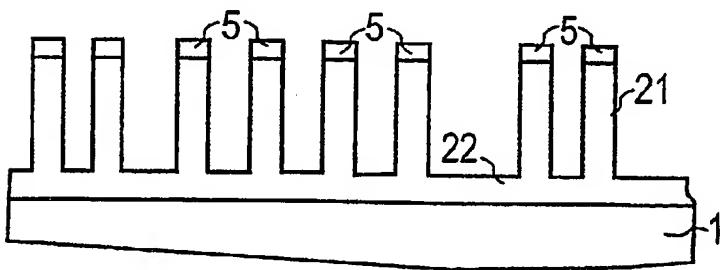
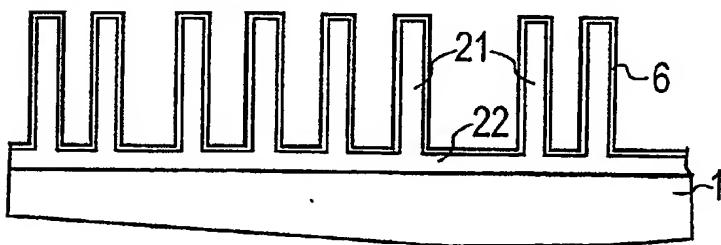


FIG 4



DERWENT-ACC-NO: 1998-180052

DERWENT-WEEK: 199817

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacturing cold cathode emitter
esp. for mfg. flat screen - forming anisotropic etched
column structures with electrically conductive surface
to form emitter

INVENTOR: FRANOSCH, M; LEHMANN, V ; REISINGER, H ;
SCHAEFER, H ; STENGL, R
; WENDT, H

PATENT-ASSIGNEE: SIEMENS AG[SIEI]

PRIORITY-DATA: 1996DE-1032833 (August 14, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC	
LANGUAGE				
DE 19632833 C1	005	April 2, 1998	H01L 021/308	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
DE 19632833C1		N/A	
1996DE-1032833		August 14, 1996	

INT-CL (IPC): H01J001/30, H01J037/073 , H01L021/205 ,
H01L021/308 ,
H01L021/311

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19632833C

BASIC-ABSTRACT:

To form a cold cathode emitter, the method involves forming a statistical mask (M) with statistically distributed masked structures (4) on a substrate (S).

Using this mask (M), column structures (21) are formed by anisotropic etching.

These structures form the cold cathode emitter. At least the surface of the structures (21) is electrically conductive.

Preferably, the mask is formed with structure sizes in the region between 1 nm and 100 nm. To form the mask (M) on the surface of the substrate (S) using a CVD process, particles (4) of a material different from the surface of the substrate (S) may be formed. In an alternative arrangement, to form the mask (M) on the surface of the substrate, a layer with a coarse surface may be applied. The mask structures are then formed by anisotropic etching from the layer with the rough surface. In another arrangement, a continuous layer may be formed on the surface of the substrate. This layer is decomposed into individual particles by tempering, to form the mask.

ADVANTAGE - Provides increase packing density of conductive tips.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.3/13

TITLE-TERMS: MANUFACTURE COLD CATHODE EMITTER MANUFACTURE FLAT SCREEN FORMING
ANISOTROPE ETCH COLUMN STRUCTURE ELECTRIC CONDUCTING SURFACE FORM
EMITTER

DERWENT-CLASS: U11 U12 V05

EPI-CODES: U11-C04D; U11-C07; U12-B03D; V05-L01A3;
V05-L05D1;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-142425